



TITLE:

バニリンを原料とする合成繊維に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

清造, 剛

CITATION:

清造, 剛. バニリンを原料とする合成繊維に関する研究. 京都大学, 1962, 工学博士

ISSUE DATE:

1962-12-18

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210994>

RIGHT:

氏 名	清 造 剛 きよ つくり つよし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 5 2 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 12 月 18 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	バニリンを原料とする合成繊維に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 櫻 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、木材の主成分の一つであるリグニンから比較的好収率で得られるバニリンあるいはバニリン酸を用いて種々な高分子を合成し、その中から繊維形成能にすぐれたものを検索するとともに、最も有用と考えられるポリエステル繊維を中心として行なった研究結果を記したもので、4章からなっている。

第1章は、本研究において最も多く使用されるバニリン酸をバニリンから製造するために行なった実験について記し、酸化剤として、それぞれ酸化銀および過マンガン酸カリウムを用いる方法と、アルカリ溶融法との三者について検討した結果が述べられている。第1の方法では収率はほぼ定量的であり、銀もほとんど完全に回収されると記している。第2の方法では、この実験の範囲内にて、収率は理論値の60%以下であり、第3の方法では収率は理論値の90%に達すると述べている。

第2章においては、バニリンあるいはバニリン酸から10種類の二官能誘導体を合成し、それ等を自己縮合させるか、または他の成分と縮合して、種々なポリエステル、ポリアミドおよびポリ酸無水物を造り、それ等の繊維形成能を調べた結果を記している。この一連の研究によって著者は数種の曳糸性にすぐれたポリマーを見出しているが、とくにその中でも、1,2-ビス(2-メトキシ-4-カーボキシフェノキシ)エタンとエチレングライコールから得られるポリエステルが最もすぐれた曳糸性と実用的条件を具えていることを認め、以下これを中心として研究を進めるに至った経過を記している。またこの一連の研究において著者は、メトキシル基を持たない単量体から得られるポリマーについても実験を行ない、一般にメトキシル基のないもののほうが融点高く、曳糸性においてもすぐれたものが多いことを示している。

第3章においては、前章記載の実験において得られた曳糸性のある高分子からの繊維の製造と、その性質とについて述べている。まず1,2-ビス(2-メトキシ-4-カーボキシフェノキシ)エタンとエチレングライコールとの縮合物(以下バニリン酸型ポリエステル)の製造条件と生成物の特性について詳細な研究が行なわれている。これの分子量と極限粘度との間には、ポリエチレンテレフタレートの場合と近似の関係式が成立することを確かめ、縮合温度、時間、触媒の有無および種類によって分子量が如何に変化するか

を観察し、溶融紡糸を行なう上に適切な重合度をもつ生成物を得るための条件を明らかにしている。縮合後通常の冷却過程で得られた生成物は外観はガラス状で無定形のX線図を与える。この点において、このポリエステルはメトキシ基をもたない1,2-ビス(4-カーボキシフェノキシ)エタンとエチレングライコールとの縮合物(以下オキシ安息香酸型ポリエステル)およびポリエチレンテレフタレート等と性質が異なるもので、この研究と同時期に発表された文献においては、バニリン酸からのポリマーは結晶性がなく、繊維原料として実用性に乏しいとされていた。しかし著者は、バニリン酸型ポリエステルは結晶性を欠くのではなく、ただ結晶化速度が遅いことを見出し、これを90°Cの水中で加熱するか、あるいは100°C~150°Cで乾熱処理を行なうことにより、ポリエチレンテレフタレート等に劣らない高い結晶化度を示すことを明らかにしている。

つぎに著者は延伸操作に関連して、二次転位点を、容積-温度曲線から求め、無定形試料および結晶性試料のいずれにおいてもオキシ安息香酸型ポリエステルおよびポリエチレンテレフタレートのそれよりもかなり高く、メトキシ側鎖の存在がセグメントの運動を阻害するものと解釈し、結晶化速度の遅いこともこれに関連があると推論している。

バニリン酸型ポリエステルは曳糸性にすぐれ、溶融紡糸がきわめて円滑に行なわれる。無定形試料の二次転位点に当る80°Cにおいては約7倍まで延伸することができると報告されている。しかるに延伸された繊維はなお十分な結晶化度を示さず、強度は低く、伸度は異常に大きい。著者は、これと対比するためメトキシ側鎖をもたないオキシ安息香酸型ポリエステルを同様に紡糸し、7倍に延伸したところ、高い強度と正常な伸度をもつ繊維が得られることを認め、両者の相異の原因が、バニリン酸型ポリエステルの結晶化速度の遅い点にあることに着目し、延伸された繊維を90°Cの水中で加熱するか、あるいは150°C~160°Cの空気にて短時間加熱することにより結晶化させることに成功している。熱処理を行なった繊維はオキシ安息香酸型ポリエステル繊維と類似の強度および伸度をもち、結節強度においてはむしろすぐれている。熱処理されたバニリン酸型ポリエステル繊維は鮮鋭なX線回折像を示すので、著者はその解析を行ない、三斜晶形に属する単位胞を仮定している。

著者はさらにバニリン酸型とオキシ安息香酸型の二者の共重合ポリエステル、ブロック重合ポリエステルおよび両ポリエステルの溶融混合物の紡糸を行ない、糸質およびX線回折を測定しているが、両成分の比率が同一のものについては三者間にほとんど差異が認められないと述べている。

さらに本章において著者は、バニリン酸ヒドロキシエチルエーテルの自己縮合物が曳糸性を欠くのに対し、p-オキシ安息香酸およびシリング酸のヒドロキシエチルエーテルの自己縮合物が曳糸性を持つことを見出し、バニリン酸誘導体からの自己縮合物だけが曳糸性をもたないのは非対称のメトキシ側鎖の立体障害のため線状の縮合物が生成され難くなるからであると推論している。

また著者はバニリン酸をプロトカテキユ酸とし、それから曳糸性のあるポリエステルをつくる実験と、バニリン酸型二塩基酸から曳糸性のあるポリ酸無水物をつくる実験を行なうとともに、それらから繊維を製造し、その性質およびX線回折の測定を行なっているが、実用的価値はいずれもさきに述べたポリエステルに比べて劣ると述べている。

第4章はメトキシ基の影響についてさらに詳しく研究した結果を記したもので、著者はp-オキシ安息

香酸、バニリン酸およびシリング酸を原料となし、それぞれの分子2個を結合してつくった二塩基酸と、各原料から得られたヒドロキシエチルエーテルを用いてメトキシ基の効果を調べている。まずおのおの二塩基酸のジメチルエステルをエチレングライコールにてエステル交換を行なう反応を動力学的に解析し、核のメトキシ基が増加するとともに反応速度が遅くなることを示している。これに反し、それぞれから得られたポリエステルアルカリによる鹼化反応速度はメトキシ基のないもののほうが小さい。また融点は二塩基酸から得られるポリエステルにおいても、オキシ酸の自己縮合によって得られるものにおいても、メトキシ基が増すほど低下する。結晶化速度はメトキシ基の導入とともに著しく低下するが、バニリン酸型ポリエステルとシリング酸型ポリエステルの間には顕著な差は見られない。著者はこれらの現象に対して構造化学的な説明を与えている。

論文審査の結果の要旨

木材の主成分の一つでありながら、化学的に充分利用されていないリグニンの利用方法を見出すことは工業上大きい課題の一つに数えられている。この研究はただちにリグニンの工業的利用の開発に結びつくとは言えないが、その目的に対して非常に興味深い示唆を与えている。

すなわち著者は、リグニンから好収率で得られるバニリンおよびバニリン酸を原料として数多くの高分子を合成し、それぞれの繊維形成能を検し、数多の生成物から繊維をつくる研究を行ない、とくにバニリン酸から得られる1,2-ビス(2-メトキシ-4-カーボキシフェノキシ)エタンとエチレングライコールから造られる縮合物が最も好適な条件を具えていることを認め、その製造条件を検討するとともに、紡糸、延伸および結晶化に関連のある性質について基本的に研究してそれぞれに適切な条件を示唆し、また繊維の結晶構造についても解明を行なっている。適切な条件でつくられたこのポリエステル繊維の性能はポリエチレンテレフタレート繊維のそれに比肩するものであることを記している。なおこのポリエステル分子においてはベンゼン核にメトキシ基が存在するが、著者はその影響を詳細に研究し、高分子の反応および物性に対する側鎖の影響についても興味ある事実を呈示している。

以上のごとくこの研究はリグニンの化学的利用の問題と関連あるのみならず、バニリン酸型ポリエステルと類似の他の数多の高分子の繊維への利用の可能性を示すものであって、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。したがってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。